

JP-B-46496/1983

Preventing popcorn polymerisation of alpha, beta-unsatd. carboxylate - by adding N-oxyl cpd(s). to the system, avoiding colouration of prod.

Patent Assignee: OSAKA YUKI KAGAKU KOGYO KK (OSAY-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56038301	A	19810413			198122	B
JP 83046496	B	19831017			198345	

Priority Applications (No Type Date): JP 79114140 A 19790907

Abstract (Basic): JP 56038301 A

The method is effected by adding (1) one or more N-oxyl cpd. of formulae (I) or (II) to the system.

In the formulae R1, R2 are each alkyl, cyano or ester gp.; R1 and R2 may combine with the C bonded to them to form gp. (III), (IV) or (V). R3, R4 are each as R1 and R2; R5, R6 are each alkyl; A is -CH2-, -CH2CH2-, -CH2CH2CH2-, -CH(OH)CH2-, -CH2CH(OH)CH2-, -CH(OR)CH2-, -CH2CH(OR)CH2-, -CO-CH2-, -CH2-CO-CH2-, -CH(OCOR7)CH2-, -CH2CH(OCOR7)CH2-, -CH2CH8CH2-, -CH2-C(N-R7)-CH2-, -CO-NH-, -CO-N(R7)-CO-, gp (VI), (VII) or (VIII); R7, R8 are each alkyl or phenyl.

The additive exerts marked effect on prevention of the popcorn-polymerisation and does not colour the prod.

International Patent Class (Additional): C07C-067/62; C07C-069/54; C07D-301/36; C07D-307/12; C08F-002/00

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-46496

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和58年(1983)10月17日

C 07 C 69/54

6556-4H

発明の数 1

67/62

6556-4H

C 07 D 301/36

7043-4C

307/12

7043-4C

C 08 F 2/00

103

7102-4J

(全 3 頁)

⑮ α , β -不飽和カルボン酸エステルのポツプコーン重合防止法

⑯特 願 昭54-114140

⑰出 願 昭54(1979)9月7日

⑱公 開 昭56-38301

⑲昭56(1981)4月13日

⑳発 明 者 藤田 政孝

八尾市大字弓削 113-14

㉑発 明 者 上林 泰二

大和高田市大字勝目 225 番地の 6

㉒発 明 者 植野 直樹

奈良県北葛城郡上牧町片岡台 3 丁目 1 番地

㉓発 明 者 伊田 忠夫

柏原市玉手町 5 番 20 号

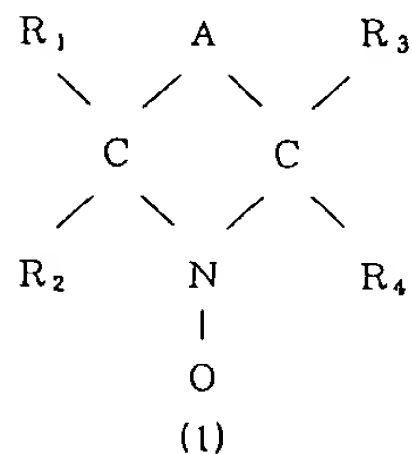
㉔出 願 人 大阪有機化学工業株式会社

柏原市片山町 18 番 8 号

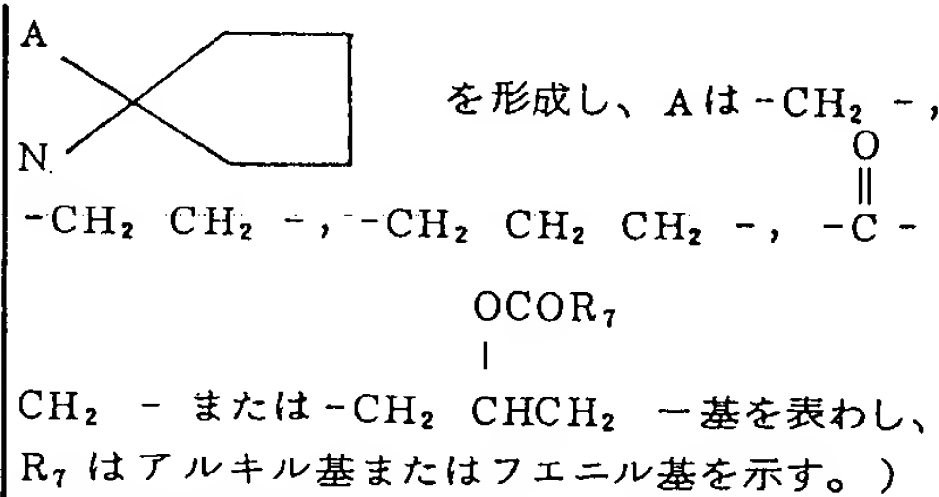
㉕代 理 人 弁理士 豊田 善雄

㉖特許請求の範囲

1 α , β -不飽和カルボン酸エステルに下記一般式(1)で表わされるN-オキシ化合物からなるグループの一員又は複数の化合物を添加することを特徴とする α , β -不飽和カルボン酸エステルのポツプコーン重合防止法。



(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 はアルキル基、または R_1 , R_2 または R_3 , R_4 が一緒になつてそれらと結合している炭素原子とともに



発明の詳細な説明

- 10 本発明は、 α , β -不飽和カルボン酸エステルのポツプコーン重合防止法に関するものである。
- α , β -不飽和カルボン酸エステル、たとえばアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを製造する場合、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールまたはエポキシ化合物を反応させるか、エステル交換反応によりエステルを得ている。これら α , β -不飽和カルボン酸エステルは重合しやすく、製造工程、貯蔵および輸送中に熱、光等によりしばしば重合を起こすことが知られている。
- 20 とりわけエステル基にハロゲン、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシ基等の官能基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは極めて重合性に富み、蒸留・濃縮工程のような加熱条件下では三次元構造を持つ不溶性ポリマー(ポツプコーン重合体)が急激に生成する。
- かかる重合体は系内の液相部より気相部において生成し易く、ひとたび生成すると、いかなる重合防止剤を添加しても気液両相で爆発的に成長を続け、蒸発塔および配管等を閉塞し、ひいては重合熱により自然発火することさえある。またポツプコーン重合は一般に 100°C を超えると激しく発生すること、普通鋼あるいはステンレス鋼の製造装置、とりわけ装置の突起部や凹凸した金属表面で発生しやすいこと等の特性を有するが、前記
- 30 エステルの沸点が比較的高く、製造装置の材質が主にステンレス鋼であるため、ますますポツプコーン重合を防止することを困難にしている。

4

オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、6-アザ-7, 7-ジメチルスピロ〔4, 5〕デカン-6-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトルメチル-4-ベンゾイルオキシピペリジン-1-オキシル等である。

なお、本発明によるポツプコーン重合防止法では製品への着色がなく、その後の取扱いに支障を来さない。

このように α , β -不飽和カルボン酸エステルに本発明の重合防止剤を添加すれば、前記製造中ポツプコーン重合を起こさないで、製造操作の範囲が広くなり、製造設備の軽減、安全操業、製品の収率および品質の向上等その効果は計りしれない。

次に本発明を実施例に従い説明するが、実施例によつて本発明は限定されない。

実施例 1

還流冷却器付ラシヒリング充填塔を300mlガラス製フラスコに取付け、2-ヒドロキシエチルアクリレートに対し50ppmの2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシルを添加した溶液200gをフラスコに仕込み、フラスコ内温度が100℃になるような減圧条件下で還流操作した。4時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノン200ppm添加した場合、20分後充填塔内にポツプコーン重合物が発生し、40分後蒸留系内を閉塞した。

実施例 2

実施例-1と同様の装置および操作でもつて、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートに対し20ppmの2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシルを添加した溶液を100℃の条件で還流したところ、8時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノンモノメチルエーテルを200ppm添加した場合、1時間後充填塔内にポツプコーン重合物が発生した。

実施例 3

実施例-1と同様の装置および操作でもつて、2-クロロエチルアクリレートに対し50ppmの2, 2-ジメチル-4, 4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシルを添加した溶液を100℃の条件で還流したところ、4時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノンモノメチルエーテルを200ppm添加した場合、30分後に重合し、ニトロソベンゼンを100ppm添加した場合、1.5時間後に充填塔内でポツプコーン重合が起こった。

実施例 4

実施例-1と同様の装置および操作でもつて、グリシジルメタアクリレートに対し100ppmの2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシルを添加した溶液を100℃の条件で還流したところ、4時間経過してもポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対して、ヒドロキノン500ppm添加した場合、30分後に重合し、フェノチアジンを300ppm添加した場合、7分後に重合し、N-ニトロソジフェニルアミン250ppm添加した場合、2時間後にポツプコーン重合が起こり、それぞれ急速に蒸留系内を閉塞した。

実施例 5

50ℓステンレス製回分蒸留器を用いて反応・洗浄済みの粗テトラヒドロフルフリルアクリレートを蒸留する際、蒸留塔頂部よりテトラヒドロフルフリルアクリレートに対し50ppmの6-アザ-7, 7-ジメチルスピロ〔4, 5〕デカン-6-オキシルを滴下し、10mmHgの減圧条件下で10時間かけて留去した。蒸留後、蒸留器を解体して調べたところ、ポツプコーン重合物の発生は認められなかった。これに対してヒドロキノン200ppm蒸留塔頂部より滴下した場合、蒸留開始30分後にポツプコーン重合が起こり、2時間後蒸留系内を閉塞し蒸留の中止を余儀なくされた。